PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-101428

(43) Date of publication of application: 06.05.1988

(51)Int.Cl.

C08G 81/02

(21)Application number: 61-247462 (71)Applicant: SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing:

20.10.1986 (72)Inventor: TAMANO HIDEKI

(54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound excelling in moldability, appearance, nonstickiness, etc. and undergoing no gelling and crosslinking, by reacting a polar functional group-containing polysiloxane with a polyolefin having a polar function group reactive with the functional group of the polysiloxane.

CONSTITUTION: A polysiloxane (A) having an average MV of 103W106 and

1W10, preferably, 1W2, per molecule on the average, polar functional groups preferably selected from among amino, hydroxyl and epoxy groups and substantially free of polar functional group-free molecules is mixed with a polyolefin (B) having a mol.wt. of 1,000W5×106 and at most 20, preferably, 0.5W5 polar functional groups [preferably, carboxylic acid (anhydride) groups] reactive with the polar functional group of component A so that the molar ratio Nt/Mt (wherein Nt is the total amount of the polar functional groups of component A and Mt is the total amount of the polar functional groups of component B) in the reaction may be √N or below and reacted at 100W350°C.

⑩ 日 本 国 特 許 庁 (J P)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報(A)

昭63-101428

၍Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)5月6日

C 08 G 81/02

NUV

8016-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

図発明の名称 変性ポリオレフインの製造法

②特 願 昭61-247462

@出 願 昭61(1986)10月20日

70発明者 玉野

秀樹

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所

内

m出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門二丁目10番12号

砂代 理 人 弁理士 青木 朗 外5名

明 綁 甞

1. 発明の名称

変性ポリオレフィンの製造法

- 2. 特許請求の範囲
- 1. 極性官能基を有するポリシロキサンと、この極性官能基と反応する極性官能基を有するポリオレフィンとを反応させることを特徴とする変性ポリオレフィンの製造法。
- 2. 極性官能基をもたないポリシロキサンが実質上存在せず、極性官能基の数Nが分子当り平均 1~10であるポリシロキサンと、極性官能基の数Mが分子当り平均20以内であるポリオレフィンとを、反応時のポリシロキサン中の極性官能基の企量Ntとポリオレフィン中の極性官能基の金量Mtの比Nt/Mt(モル比)が「下以下となるように両者を混合して反応させる特許請求の範囲第1項記載の製造法・
- 3. ポリシロキサン中の極性官能基がアミノ基、 水酸基、エポキシ基の中から選ばれ、ポリオレフ ィン中の極性官能基がカルボン酸およびカルボン

酸無水物の中から選ばれる特許請求の範囲第1項 または第2項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、変性されたオレフィン重合体の製造 方法に関し、さらに詳しくは、特異な表面特性を 有する、ポリシロキサン変性されたオレフィン重 合体に関する。

(従来の技術)

従来、ポリシロキサンをプラスチックに添加することは知られている。この添加は、成形温度の低下による樹脂の熱劣化防止、成形サイクルの短縮による生産性向上、成形品内部歪の防止による寸法精度の安定性向上、成形品の表面平滑性の向上、離型剤不要による作業性の向上、フィルム等の成形時プロッキング防止、表面の静、光沢などの外観の向上等が目的とされている。

しかしながら、上記の長所とともに、塗装性、

接着性、蒸着性および印刷性等の後加工特性が一般に悪く、また、包装材料等として用いた場合にポリシロキサンが内容物へ移行して汚染するという欠点がある。これらの欠点を是正するために、オレフィン変性ポリシロキサンと称される一群のポリシロキサンを用いることが試みられているが、塗装性、印刷性を高めようとすると、非接着性、潤滑性が損なわれるために、或る程度のところでバランスをとらざるを得ず、その性能は中途半端であり、また、移行汚損の防止も十分ではない。

ポリオレフィンとポリシロキサンとを化学的に結合せしめる試みも行なわれており、ゲルの生じることを前提にしたもの(例えば、特公昭52-36898 号参照)や架橋と共に行なうもの(例えば、特開昭51-33143号、53-12944号、55-71708号、50-94488号、57-53513号、52-137684 号参照)が知られている。しかしながら、これらの技術により得られる共重合体はシート、フィルムやその他成形性、外観を重んじる一般の成形品用素材として

有するポリオレフィンとを反応させて変性ポリオ レフィンを得る本発明方法によって達成される。

極性官能基を含まないポリシロキサンが実質上存在せず、極性官能基の数 N が分子当り平均 1 ~ 1 0 であるポリシロキサンと、極性官能基の数 M が分子当り平均 2 0 以内であるポリオレフィンとを、反応時のポリシロキサン中の極性官能基の全量 N t とポリオレフィン中の極性官能基の全量 M t の比 N t / M t (モル比) が / N 以下となるように両者を混合して反応させることが望ましい。

ここに於いて、Nはポリシロキサン1分子中に含まれる極性官能基の個数を平均したものであり、通常、平均分子量を官能基当量値は、一定量のポリシロキサンを化学反応滴定するか、或いは分光学的方法により官能基濃度を求めて知ることができる。Mはポリオレフィン1分子中に含まれる極性官能基の個数を平均したものであり、ポリシロキサンのNと同様に求めうる。

は全く実用に供し得ないものであった。

ポリオレフィンは良好な成形性および外観をもつが故に、シートおよびフィルムの形態で包装材料等として使用されているが、ポリシロキサンは上記のような問題点をもつため、包装材料等のシートおよびフィルム用ポリオレフィンの改質用添加剤としては実用性に乏しく、従って、無機粉体が改質用添加剤として用いられている。

(本発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、ゲルの生成および/または架橋を起こすことなく、成形性、外観、非接着性、 非粘着性、潤滑性および移行汚損防止性に優れた ポリオレフィン系材料、とくに、ポリシロキサン・ ポリオレフィン結合体を製造する方法を提供する にある。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的は、極性官能基を有するポリシロキ サンと、この極性官能基と反応する極性官能基を

極性官能基を有するポリシロキサンは

- S i - O - なる主鎖を主体とする直線状もしくは分枝状(好ましくは直線状)の高分子であって、三次元架橋体は含まない。 S i に結合する原子はシロキシ基(- O - S i・→)の酸素原子、炭素原子もしくは水素原子であり、この中の炭素原子の延長上に後記の極性官能基が化学結合しているものである。

本発明で用いるポリシロキサンの平均分子量は一般に10³ ないし10⁴ であり、この値が小さ過ぎると塗装性、印刷性に劣る他、ポリシロキサンを含ませうる限界量が低くなるために、非接着性、非粘着性、潤滑性が不十分であり、且つゲル分等の発生による成形品外観の悪化をもたらす。この値が大き過ぎると反応に著るしく過激な温度・時間を必要と経済的に好ましくない。

本発明で用いるポリシロキサンには極性官能基 を含まない分子は実質上存在せず、そして、Nの 値は1~10、好ましくは1~5である。Nの値 が低過ぎると、塗装性、印刷性、汚損防止性に劣り、Nの値が大き過ぎると成形品外観の劣化をもたらす。N=1または2の末端変性ポリシロキサンのみからなるものが最良である。

極性官能基を有するポリオレフィンとしては、 組成の50重量%以上が炭素数12以下の1-オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、1-プテン、1-ペンテン、1-ペキセン、1-ペプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等)であって、ラジカル共重合、イオン重合又は配位重合により得られるホモ重合体又は共重合体に対して、主鎖中もしくは側鎖に後配の如き官能基が結合したものが用いられる。

本発明で用いるポリオレフィンの分子量は、一般に1000ないし5×10°、好ましくは5000ないし10°である。この分子量が小さ過ぎると成形品の強度に乏しく、高過ぎると成形性に乏しく、またポリシロキサンを含ませうる限界量が低くなるた

ポリオレフィン中の極性官能基の量を示すMの値は、一般に0.01ないし20、好ましくは0.1ないし10、より好ましくは0.5ないし5である。この値が低過ぎると、ポリシロキサンを含ませ得る限界量が低くなるために非接着性、非粘着性、潤滑性が不満足となり、高過ぎるとゲル分等の発生による成形品、外観の悪化をもたらす。M=1

めに非接着性、非粘着性、潤滑性が不十分となる。

のみからなるポリオレフィンが最良であるが、経済上の理由より必ずしもM=1にこだわる必要のないことは理解されよう。

ポリシロキサンおよびポリオレフィン中に含まれる極性反応基としては、一OH , -NH . . -NHR (Rは炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基)、エポキシ基、-COOH、酸無水物基、酸ハロゲン化物基および-N=C=Oが挙げれる。ポリシロキサン中の極性官能基とポリオレフィン中の極性官能基との組合せとしては下記のものが挙げられる。

ポリシロキサン中 の官能基	ポリオレフィン中 の官能基
-OIL,-NIIz, -NIRI	- C00II、酸無水物基、 酸ハロゲン化物基、 - N = C = O
エポキシ基	- COOII、酸無水物基、 - NII z , - NIIR z , - OII
- C00H	- N = C = O
- C00II、酸無水物基、 酸ハロゲン化物、 - N - C = O	— ОН , — NНz , — NIIR ³
- COOII、酸無水物基、- NIIz, - NIIR4, - OII	エポキシ基
- N = C = O	- C00H

ここに於いて、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数 20 γ 以内の炭化水素基である。

上記の組合せの中でも反応の容易さからみて、-0H, -NII, または-NIIR, -C00II、酸無水物基または-N=C=O; エポキシ基/-C00II、または酸無水物基;エポキシ基/-NH, -NIIR; -C00II/-N=C=O; 及びこれらの逆の組合せが好ましい。

上記の極性官能基を有するポリシロキサンの基 本構造は下式で表わされる。

ここに於いて、R° ~R' は炭素数 8 以下の炭化水素基であり、R° およびR° の少くとも一つ及びR' は好ましくはメチル基である。

上記ポリシロキサンとしては、エポキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、末端アルコール型ポリエーテル変性シリコーンオイル、及びこれらの共重合体が挙げられる。それらのより具体的な例としては、

ポリジメチルシロキサン・ポリ (メチルグリシドキシプロピル) シロキサン共重合体、ポリジメチルシロキサン・ポリ (メチルアミノプロピル) シロキサン共重合体、ポリジメチルシロキサン・ポリ (メチルヒドロキシカルポニルプロピル) シ ロキサン共重合体、ポリジメチルシロキサンーポリ (メチルヒドロキシプロピル) シロキサン共重合体、α,ωーグリシドキシプロピルポリジメチルシロキサン、α,ωーアミノプロピルポリジメチルシロキサン、α,ωーヒドロキシプロピルポリジメチルシロキサンが挙げられる。

他に、極性官能基を有するポリシロキサンとしては、上記の如き変性ポリシロキサンを複数個化学結合させたものも含まれる。すなわち、α,ω-変性ポリシロキサンを化学結合させた下記式で表わされる化合物も好適である。

以下余白

$$\| \mathbf{z} \| \mathbf{C}_{2} \|_{4} = \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{C} \|_{3} \\ \mathbf{S}_{1} - \mathbf{O}_{1} \\ \mathbf{S}_{1} \\ \mathbf{C} \|_{3} \\$$

ポリオレフィンとしては、前記したオレフィン を重合して得られる物が主構造であり、具体的に はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリー1ープ テン、ポリイソプチレン、ポリペンテン、ポリー 3-メチル-1-プテン、ポリー4-メチル-1 -ペンテン、ポリー3-メチル-1-ペンテン、 エチレンと他のオレフィンとの共重合体(例えば、 エチレン-プロピレンゴム、ブテンやプロピレン やヘキセンやオクテンの少量を含む結晶性重合体、 少量のエチレンを含む結晶性のポリプロピレン、 ポリー1-プテン等)、エチレン以外のオレフィ ン同志の共重合体 (例えば、プロピレンープテン、 プテン-4-メチル-1-ペンテン、プロピレン - ヘキセン等) が挙げられる。また、これらオレ フィン以外にブタジエン、ヘキサジエン等のジエ ン類、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタク リル酸エステル、スチレン等を共重合成分として 含む通常オレフィンの特殊共重合体として知られ ているものも含まれる。

これらポリオレフィンへの前記官能基の導入法

できる。もちろん、良く知られているように高分子間の反応は低分子に比べれば遅いので、温度は高く、通常 100~350 で、好ましくは 150~300 でで行なう。また、両者間の混合を良くするために良く攪拌、混合、混練することが好ましく、経済性を考慮して適当な溶媒を使用して系の粘度を下げて反応させることも好ましい。

 は公知の方法を使えば良いが、下記のような例を あげうる。

極性官能基を有するポリシロキサンとポリオレフィンとの反応は両者を単純に混合すれば良く、 公知の機器および方法により容易に行なうことが

得るのであって、高分子化学の常識からは驚くべ きことと思われる。

本発明の効果をより良く発現するには、ポリシロキサン、ポリオレフィンに関わる要件の他に最 Ntとポリカレフィン中の極性官能基全量 Mtの比を制御することであり、Nt/Mtモル比≤ ✓ Nの時に良好な結果が得られる。この比が ✓ 下の時に良好な結果が得られる。この比が ✓ 下あると印刷性、 塗装性の低下や移行汚損性等の欠点が現われる。この場合特に性能上の値を大欠点は無いが経済性の点より Nt/Mt ≥ 0.0001にとることが好ましい。より好ましくは 0.001 ≤ Nt/Mt < 0.8 である。

反応時のポリオレフィンとポリシロキサンの重量比は、通常99.9/0.1 ないし70/30であり、好ましくは99.5/0.5 ないし80/20である。この値が高過ぎると潤滑性が低く、低過ぎると汚損性を有し、塗装性、印刷性を損なう。

(発明の効果)

本発明方法により得られる変性ポリオレフィンは、成形温度が低いため熱劣化を起さず、成形サイクルが短縮されるため生産性が高く、成形品の表面平滑性に優れ、離型剤が不要であるため作業性が良く、フィルム等を成形する際プロッキングを起さず、表面凋滑性および表面耐摩耗性に優れ、また、表面の艶、光沢などの外観に優れている。しかも、良好な塗装性および印刷性を有する。

(実施例)

以下、本発明を実施例について具体的に説明する。なお、実施例中「%」は「重量%」を意味する。

実施例1

極性官能基含有ポリオレフィンの製造

ホモポリプロピレン粉末 (MFI=0.1) (安 定剤としてジーt-ブチルヒドロキシトルエン (以下「BHT」と略す) 0.1%、テトラキス (メチレン-3-(3′,5′-ジーt-プチル

リプロピレンを殆ど溶解しない溶媒であるメチルエチルケトンおよびアミノ変性ポリシロキサンと 変性ポリプロピレンの共通溶媒であるキシレンを 用いて以下の手順に従ってグラフト率を測定した。

前記の変性ポリオレフィン20gを加熱キシレン 400 cc に溶解させる。この溶液を冷メチルエチルケトン2ℓに攪拌しつつ注ぎ、室温まで放冷する。粉体状の樹脂を濾別し、メチルエチルケトンで良く洗浄後、減圧乾燥した。生成物中のSi量を螢光 X 線測定より求め、元の変性ポリオレフィン中のSi 量の比を計算し、この数字をグラフト率とした。上記例では78%であった。

フィルムの成形及び試験

上記の変性ポリオレフィンを 3 0 mm の水冷式インフレーションフィルム成形機にかけ、折畳み巾 2 5 cm、厚み 5 0 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを観察し、0.5 mを以上のゲル、フィッシュアイの個数を調べ、平方フィート当りの個数に換算した。上記フィルムの動摩擦係数μkをASTH D-1894の方法により移動速度 150

- 4 ′-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) メタン(以下、「Irg 1010」と略す) 0.1 %、ス テアリン酸カルシウム 0.1 %を含有) 100 kg に過 酸化ベンゾイル 400 g と無水マレイン酸 400 g を 混合し、40 mm 押出機で 210 ででベレット化した。 得られた無水マレイン酸グラフト愛性ポリプロピ レン中の無水マレイン酸グラフト量は I R 法より 2 ×10⁻⁸モル/g であり、MFI は4.2 であった。

変性ポリオレフィンの製造

アミノ変性ポリシロキサン(α、ω-アミノブロピルポリジメチルシロキサン、アミノ当量12,000、平均分子量24,000)3 kgと上記の無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン57 kgを混合し、40 mm押出機で 180℃でペレット化した。 繰返し押出機内を通し(樹脂の合計滞留時間は10分)、得られた樹脂のMFIは3.8であり、ポリシロキサン単位の含有量は5%であった(樹脂中のSI量を螢光X線により測定して求めた)。

グラフト率の測定

アミノ変性ポリシロキサンを溶解するが変性ポ

■ / 分の条件下で測定した。

また、本フィルムを6ナイロンのTグイフィルムと23 ℃にて10日間接触後離した後の6ナイロンの表面濡れ張力rをJIS K6768 の方法により求めた。

これらの測定値を表1に記した。後記の比較例と比較することにより、ゲルがなく、潤滑性に優れ、移行汚染性(表中「汚損性」と表示)のない優れたフィルムであることがわかる。

実施例2,3および比較例1,2

実施例1で用いたポリシロキサンを、α,ωージヒドロキシプロピルポリジメチルシロキサン (実施例2)、α,ωージグリシドキシプロピルポリジメチルシロキサン (実施例3)、未変性ポリシロキサン (比較例1)に変えるか、ポリシロキサンを用いずに (比較例2) 実施例1と同様にインフレーションフィルムを得た。結果は表1に示す。

比較例3

BHT 0.1%, Irg1010 0.1%、ステアリン酸 カルシウム 0.1%を含有するポリプロピレン(M FI=5)のみを用い、変性ポリシロキサンを用 いずに実施例 1 と同様にインフレーションフィル ムを得た。結果は表1に示す。

比較例4,5

MFI=3であること以外は比較例3で用いたものと同じポリプロピレンを用い、ポリシロキサンとして実施例1と同じものを用い(比較例4)または無変性ポリジメチルシロキサン(比較例5)を用いて実施例1と同様にインフレーションフィルムを得た。結果は表1に示す。

実施例 4

極性官能基含有ポリオレフィンの製造においてエチレン単位 6 %を含むランダム共重合ポリプロピレン粉末 (BHT 0.1 %, Irg1010 0.1 %、ステアリン酸カルシウム 0.1 %を含有、MFI=0.1) を、ホモポリプロピレン粉末に替えて用いた以外は実施例 2 と同様にフィルムを作成した。

ィルムを作成した。結果は表1に示す。

実施例8

極性官能基含有ポリオレフィン製造時、無水マレイン酸に替えてグリシジルメタクリレート 100gを用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。結果は表1に示す。

実施例 9

α,ω-ジアミノプロピルポリジメチルシロキサン (アミノ当量2300、分子量4600) 8 kg にヘキサメチレンジイソシアネート 0.24 kg を添加し、150 °C °C 2 時間加熱、攪拌した。本法により得られた末端アミノ変性ポリシロキサンを変性ポリシロキサンとして用いた以外は実施例 1 と同様にフィルムを作成した。結果は表 1 に示す。

以下介白

結果は表1に示す。

実施例5

極性官能基合有ポリオレフィンの製造において、MI(190℃) = 26のポリエチレン粉末(BHT0,02%含有)をホモポリプロピレン粉末に替えて用い、過酸化ベンゾイル量を10g、無水マレイン酸の量を200gに替えた以外は実施例1と同様にフィルムを作成した。結果は表1に示す。

夹施例 6

極性官能基含有ポリオレフィンとして、高圧ラジカル重合法により得られた共重合ポリエチレン (MI=8、メチルメタクリレート単位4%、無水マレイン酸単位0.1%含有、BHT0.01%含有)を用いた以外は実施例1と同様にフィルムを作成した。結果は表1に示す。

実施例7

極性官能基含有ポリオレフィンとして、高圧ラジカル重合法により得られた共重合ポリエチレン(MI=7、アクリル酸単位0.1%含有、BHT0.01%含有)を用いた以外は実施例1と同様にフ

特開昭63-101428 (8)

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	比较例 1	比較例 2	比較例3	1142644
ポリオレフ	フィン	本文起照	同左	同左	同左	同じ	HF15のfリナロビレン	HF13のギリプロピレン
М		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0	0
同官能基量	モル/8	2 ×10:5	2 × 10-5	2 × 10-5	2 ×10-3	2 × 10-5	0	0
ポリシロキサン	77.7 変性	カルビノール変性	14秒変性	無変性	川いず	用いず	実施例1に同じ	
		71/当量 12,000	水酸基当量10,000	1449当里 12,000	#1935#3004#2			
		分子肚 24,000	分子册 20,000	分子班 24,000	分子量 24,000			1
同它能基量	モル/g	8 × 10-5	1×10-4	8 × 10-5	0	_	_	8 ×10-5
∮ リオレフィン/シロキ!	!>頭量比	95/5	95 / 5	95/5	95/5	95/5	100/0	95/5
反 応	23	4 0 ** 押出税	5 & 112/14249-	同左	同左	同左	同 左	同 左
ZI.	度で	180	180	180	180	180	180	180
反応時間	分	10	3 0	2 0	3 0	1 0	10	1 0
MFI		3.8	4. 4	4.5	11	4. 2	5, 3	8.8
グラフト率	%	7 8	7 2	7 6	0	_	_	0
ہ مار توا	110	< 1	< 1	< 1	< 1	<1	< 1	<1
摩 擦 係	数	0. 4	0.35	0. 4	0.35	0.7	0.65	0.35
汚 損 性	dyn/cm	4 0	3 8	3 9	2 7	4 0	3 9	2 6

	比較的5	实施例 4	実施例 5	实施纠6	実施例7	実施的8	实施例9
ポリオレフィン	HF13の€17aビレン	本文参照	本文参照	本文参照	本文参照	本文参照	実施例1に同じ
М	0	1.8	0.3	0. 1	0. 2	0.2	1.8
同官能基置 モル/g	0						
ポリシロキサン	無変性利の55%の49%	実施例2と同じ	実施例1と同じ	実施例1と同じ	同左	同左	本文参照
	分子胜 24,000	2 × 10-5	1.5×10-3	1 ×10-3	1.4×10 ⁻⁵	3 × 10-4	2 × 10-5
同官能基置 モル/g	0	1×10-4	8 ×10-*	8 × 10-3	同左	同左	7 × 10-1
ずりオレフィン/シロキサン 血量比	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5
反 応 器	4 0 == (甲红线)	同左	同左	4 0 mm/q/fi/kg	同左	5 & 117/11249-	4 0 = 种出機
温 度で	180	200	180	160	260	200	180
反応時間 分	1 0	1 5	1 0	5	10	2 0	1 0
MFI	9. 5	6.0	4. 2 (190°C)	8. 6	6.8	7.1	4.0
グラフト串 %	0	7 0	7 5	7 8	7 2	7 3	77
ゲル ケノル	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<1
摩擦係数	0.35	0.5	0.35	_		0.4	0.4
汚 損 性dyn/cm	2 6	3 7	3 9	4 0	3 8	3 9	4.0